

INDOLENINE AND THIACYANINE DYESTUFF

Patent number: JP59217761
Publication date: 1984-12-07
Inventor: FUNAKOSHI HITOSHI; others: 02
Applicant: NIHON KANKOU SHIKISO KENKYUSHO:KK
Classification:
 - international: C09B23/01
 - european:
Application number: JP19830092102 19830524
Priority number(s):

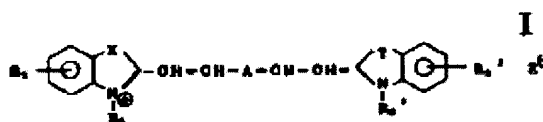
Abstract of JP59217761

NEW MATERIAL: A compound of formula I [X is formula II; Y is formula III or S; R₁ and R'₁ are nitro, alkylsulfonyl or cyano; R₂, R₃, R'₂ and R'₃ are alkyl, R₂R₃ and R'₂R'₃ may form a ring; R₄ and R'₄ are (substituted) alkyl; A is -CH=CH-CH= or formula IV or V; B is halogen or formula VI; R₅ and R₆ are (substituted) alkyl or phenyl; Z<-> is acid anion].

EXAMPLE: 1,3,3,1',3',3'-Hexamethyl-5,5'-dinitroindotricarbocyanide perchlorate of formula VII.

USE: A sensitizer for polyvinylcarbazole and direct type electrophotography.

PREPARATION: For example, 1,2,3,3-tetramethyl-5-nitroindolenium methosulfate and pentadienedianil are heated in acetic anhydride on a hot water bath to give the exemplified compound.



II



III



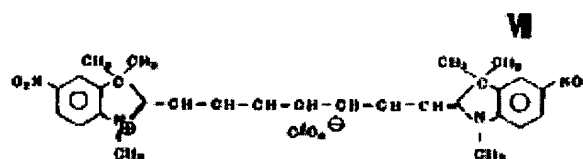
IV



V



VI



VII

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—217761

⑤ Int. Cl.³
C 09 B 23/01

識別記号

庁内整理番号
6785—4H

④ 公開 昭和59年(1984)12月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑧ インドレニンおよびチアシアニン色素

① 特 願 昭58—92102

② 出 願 昭58(1983)5月24日

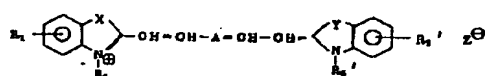
③ 発 明 者 船越仁
岡山市田益951番地53④ 発 明 者 中原正和
倉敷市玉島乙島6656番地⑤ 発 明 者 小林精子
岡山市藤田666番地55⑥ 出 願 人 株式会社日本感光色素研究所
岡山市下石井1丁目2番3号



明 細 書

1 発明の名称 インドレニン チアシアニン 色素

2 特許請求の範囲

一般式



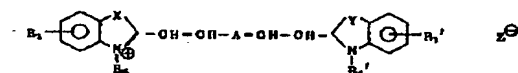
(式中Xは $\begin{smallmatrix} R_1 & R_2 \\ C \end{smallmatrix}$ 又はSを表わし、Yは $\begin{smallmatrix} R_4 & R_5 \\ C \end{smallmatrix}$ 又はSを表わす。R₁, R₂, R₃はニトロ基、アルキルスルホニル基またはシアノ基を表わし、R₄, R₅, R₆, R₇, R₈は同一又は異なるアルキル基を表わし、R₁R₂, R₃R₄, R₅R₆で環を形成してもよい。R₁, R₂は置換基を有し又は有せざるアルキル基を表わし、Aは-CH=CH-CH=、又はから選ばれ、Bはハロゲン又は-N< $\begin{smallmatrix} R_7 \\ R_8 \end{smallmatrix}$ を表わし、R₇, R₈は置換基を有し又は有せざるアルキル又はフェニル基を表わし、Z⁺は酸陰イオンを表わす)で示されるインドレニン色素。



3 発明の詳細な説明

本発明は下記的一般式に示される如くインドレ

インドレニン/チアゾール

ニン核に適当な電子吸引性基を有し且近赤外領域に極大吸収波長を有する文献未載の新規色素を提供するものである。

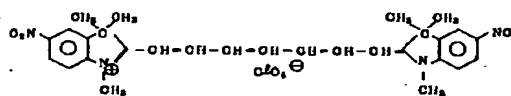


式中R₁, R₂はニトロ基、アルキルスルホニル基またはシアノ基を表わす。アルキルスルホニル基は炭素数1個から8個が適当である。Xは $\begin{smallmatrix} R_1 & R_2 \\ C \end{smallmatrix}$ 又はSを表わし、Yは $\begin{smallmatrix} R_4 & R_5 \\ C \end{smallmatrix}$ 又はSを表わす。R₁, R₂, R₃, R₄, R₅は同一又は異なるアルキル基で炭素数1個ないし8個が望ましく、R₁R₂, R₃R₄, R₅R₆で環を形成してもよい。R₁, R₂は炭素数1個から25個の置換基を有し又は有せざるアルキル基を表わし、置換基としてはアルコキシ基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルフォキシ基、アシルオキシ基、フェニル基が好ましい。Aは-CH=CH-CH=、、から選ばれBはCl, Brなどのハロゲン又は-N< $\begin{smallmatrix} R_7 \\ R_8 \end{smallmatrix}$ を表わし、R₇, R₈は置換基を有し又は有せざるアルキル基又はフェニル

素を交わす。 R_1, R_2 はお互に同一又は異つていてもよく、フェニル基の置換基としてはハロゲン、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。 $Z^{(a)}$ はハロゲン、アルキル硫酸基、アリールスルフォニル基、パークロレート、テトラフルオロボレートのような酸陰イオンを交わす。着色素の応用としては電子写真（例えばポリビニルカルバゾールの増感剤として、特に直接式電子写真に用いて地着色のないものを作製することが可能である）又はフィルタ一色素等として有用なものである。本発明の着色素の製造には従来この分野で知られている各種の製造法を応用することが出来る。即ちインドレニン核を直鎖のメチン基で結合した色素はペンタジエンジアニル又はその塩を使用することによつて製造することが出来、メチン鎖上にシクロアルカン環を有するものは環の両端にアニリノメチレン基を有する中間体を使用すること等により製造することが出来る。

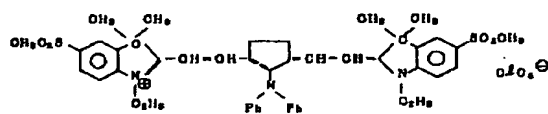
次に実施例を挙げて説明する。

実施例 1 1、3、3、1'、3'、3'-ヘキサメチル

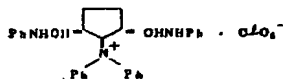


1、2、8、8-テトラメチル-5-ニトロイン
ドレニウムメトスルファート 2.6 g、ペンタジエ
ンジアニル 1 g、無水酢酸 20 ml 中湯浴上加熱す
ると結晶が析出して来る。冷却し取して 0.8 g の
粗製色素を得る。これをメタノール 200 ml にと
かし過塩素酸ナトリウム 0.4 g の熱水溶液を加え
数分間煮沸する。析出した色素の過塩素酸塩を取
取、メタノールで洗滌して 0.2 g の色素を得る。
融点 290°以上、DMF 含有メタノール中の吸収
極大 760 nm。

実施例 2 1、1'-ジエチル-8、8、3'、3'-
テトラメチル-5、5'-ジ(メチルスルホニル)-
-10、12-エチレン-11-ジフェニルアミ
ノ-インドトリカルボシアニンパークロレート
(色素 N₁ 2)



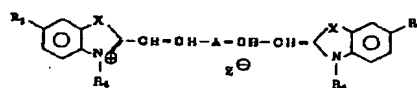
1-エチル-2, 8, 8-トリメチル-5-メチ
ルスルフォニル-インドレニウムエトスルファ
ート2.6g、2, 5-ジアニリノメチレン-1-シ
クロペンチリデン-N, N-ジフェニルアンモニ
ウムパークロレート



1.8g、無水醋酸7ml、醋酸カリ1gの混合物を
 湯浴上20分間加熱反応させる。反応物を冷却後、
 水、メタノールで処理して2.5gの粗製物を得る。
 メタノールから再結晶して融点24.8℃の赤銅色
 板状品を得る。

メタノール中の極大吸収波長は 780 mμ。同様な方法で合成された本発明色素の代表例を第 1 表に示す。


表 1 表



色調番号	X	B ₂	R ₀	A	Z	銀量	最大露部	成分
1	O ³⁰	NO ₁	O ₂ H ₁₂	a ¹⁾	SO ₂ O ₂ H ₂	765	231	
4	O	NO ₂	O ₂ H ₈	a	O ₂ O ₂	770	243	
5	O	NO ₂	O ₂ H ₁₇	a	O ₂ O ₂	785	181	
6	O	NO ₂	O ₂ H ₁₇	a	7 × O ⁴⁾	765	113	
7	O	NO ₂	O ₂ H ₁₇	a	I	765	170	
8	O	NO ₂	O ₂₂ H ₁₈	a	O ₂ O ₂	785	130	
9	O	OH ₂ O ₂ B	O ₂ H ₁₇	a	O ₂ O ₂	755	162	
10	B	NO ₂	O ₂ H ₁₇	a	O ₂ O ₂	795	196	
11	B	NO ₂	O ₂ H ₁₇	b ²⁾	O ₂ O ₂	810	249	
12	O	NO ₂	O ₂ H ₁₈	b	O ₂ O ₂	795	245	
13	O	OH ₂ O ₂ B	O ₂ H ₁₇	b	O ₂ O ₂	780	221	

1) ■は-OH-OH-OH=全変わす。

③ OHは $\text{OH}-\text{CH}_2$ へ変わる。

2) bは、を渡す。

4) T_2O - SO_2 - OH_2 を脱す。

この表に見る如く、色素類のメタノール中の最大吸収波長は760~800nm付近にあり、本色素類をポリビニルカルバゾールに添加したときはさらに吸収波長が長波長に移り視覚的にはほとんど着色を認めない。このことは直接式電子写真において特に優れている点である。

次に本発明の色素類のポリビニルカルバゾールに対する増感効果について述べる。

先づ感光材料の作製はモノクロルベンゼンにとかした8%のポリビニルカルバゾール溶液に、色素の0.1%クロホルム溶液を1%のポリビニルカルバゾールに対して色素濃度が 1.5×10^{-5} モルになる様に加え充分に分散し、ITOの電極を蒸着したPETフィルム上に約200 μ m厚に塗布した。帯電特性の測定には、帯電試験機を用い、帯電+7KV、15秒、暗減衰5秒、光減衰50 lux ($\times \frac{27}{7}$ rad)、20秒、クリーニング露光2万 lux ($\times \frac{27}{7}$ rad)、8秒を行い、表面電位の変化より帯電電圧、感度(表面電位が1/2になるに必要な露光量)、暗減衰の値および残留電位の大きさを

調べた結果を第2表に示す。

第2表 帯電特性測定結果

色 素	帯電電圧 (V)	感 度 (Lux. Sec)	暗 減 衰 (V/50 sec)	残留電位 (V) 1)	照射後残留 電位(V) 2)
未増感	1,380	—	80	1,380	1,210
系 1	920	16	98	40	0
系 5	1,140	13	70	60	0
系 8	1,120	13	70	60	0

1) 20秒露光後の残留電位

2) 2万Lux照射後のもの

第2表に示した様に本発明の新規色素類はポリビニルカルバゾールの増感剤として非常に優れた特性を示した。これは類似色素の増感力(特開昭48-54890)と比してかなり優れており且また前述した如くポリビニルカルバゾールに色素を添加した時にはほとんど着色を認めないことと相まって直接式電子写真の増感剤として特に好ましい特性をもつものである。又本色素は一般の染料に比して吸収が鮮鋭であるためフィルター色素としても好ましいものである。

特許出願人 株式会社 日本感光色素研究所